



TITLE:

Contributions to the Chemistry of Cyclic
Compounds : Syntheses and Structural
Studies of Bridged Aromatics(Abstract_要旨
)

AUTHOR(S):

Hirano, Shigeo

CITATION:

Hirano, Shigeo. Contributions to the Chemistry of Cyclic Compounds : Syntheses and
Structural Studies of Bridged Aromatics. 京都大学, 1976, 工学博士

ISSUE DATE:

1976-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/220948>

RIGHT:

氏 名	平 野 茂 夫
	ひら の しげ お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 451 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	Contributions to the Chemistry of Cyclic Compounds —Syntheses and Structural Studies of Bridged Aromatics— (有機環状化合物とくに橋かけ芳香環の合成と構造)

論文調査委員 (主 査)
 教 授 野 崎 一 教 授 河 西 三 省 教 授 安 藤 貞 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は有機環状化合物とくに橋かけ芳香環の合成と構造に関するもので、序論1章と本論4章計5章より成っている。

第1章は序言と研究全般の概要である。まず研究の歴史的背景及び動機と位置づけが記されている。そして著者独自の設計による各種橋かけ芳香環および関連化合物の新規合成法開発について述べ、さらにそれら新環状体の構造と反応性について検討した経緯が各章順にとりまとめている。

第2章ではチオフェンおよびピロールの2, 4位, またピラゾールの3, 5位を炭素6, 7あるいは9個のメチレン鎖で橋かけした新物質の合成を述べ、それらヘテロフェンの構造について得た知見が記されている。合成には9, 10および12員環化合物を出発原料として選び、その官能基変換によりあらかじめ外枠を形成しておき、そこへ芳香環を組み込むものである。この方法によってはじめて〔6〕チオフェノフェンなど高度にひずんだ系が合成可能となった。架橋メチレン鎖が芳香環面に関して反転する分子運動を、プロトン核磁気共鳴スペクトルの温度依存性より検討した。ヘプタメチレン鎖の反転エネルギー障壁は、 α 炭素同志が芳香環においてはさむ角度が大きくなるにつれて増大していく。架橋鎖を短かくすることによってもたらされる中心芳香環の歪の増大が、紫外吸収スペクトルの長波長シフトより確認されている。

第3章はモノ置換ベンゼンの2, 6位を炭素6, 7および10個のメチレン鎖で架橋した化合物、すなわち〔6〕-,〔7〕-および〔10〕-メタシクロフェンの合成と構造ならびに反応性に関する研究である。置換基としては水素をはじめ、臭素、ヨウ素、水酸基、カルボキシル基など10種類に及んでいる。フェニルリチウム型化合物では、C-Li基がポリメチレン鎖のつくり出す高度に親油的な雰囲気におかれている。そのためヨウ化メチルとの反応でメチル化はおこらずかえってヨウ素化がみられる。2, 6-ヘキサメチレンおよび2, 6-ヘプタメチレンプロモベンゼンは、紫外線照射下渡環的に臭化水素を脱離し、環化体を与える。これらの反応は系のもつ特異的な構造に由来するもので前例がない。プロトン核磁気共鳴スペクトルの温

度変化より、母体 $[n]$ メタシクロファンのメチレン鎖の分子内運動を系統的に検討した。反転のエネルギー障壁は n が 6, 7, 10 と大きくなるにつれ、17.4 kcal/mol (コアレス温度 T_c 76.5°C), 11.5 (−28°), 8 以下と減少していく。[6]メタシクロファンのヘキサメチレン鎖は室温以下で反転不可能となっている。この場合低温での測定から擬回転運動のエネルギー障壁を推算することにはじめて成功した。その値は、 T_c −31.5°C で 11.1 kcal/mol とかなり大きく、系の高度なこみあいを示している。紫外吸収スペクトルの B 帯が長波長シフトすること、ならびにベンゼンプロトンが高磁場シフトする事実より、短かい架橋鎖にもとづくベンゼン環のひずみが証明されている。

第4章では 7-プロモトロピリデンの 1, 6 位, およびトロポンの 2, 7 位をヘキサメチレン鎖で架橋した化合物の合成と反応性についての研究が記されている。特にアンチ位 C-Br 結合は共有結合性を保ち、水酸基、メトキシ基などの求核剤や AgO などと全く反応しない。またトロポン誘導体がトリフルオロ酢酸共存下でもヒドロキントロピリウムイオンには変換しない。ノナメチレン同族体が同条件下ヒドロキントロピリウムイオン体を与えることと対照的である。これらの事実は、短かいヘキサメチレン鎖のつっぱり効果のため、平面構造を要求されるトロピリウムイオンが高度にひずむので、生成しにくくなっていることを示している。

第5章は 2-シクロペンテノンの新しい合成法の開発に関するものである。ジビニルケトン型交差共役ジエノンおよびそのエチレンアセタールを酸で閉環させることにより、2, 3-ジ置換-2-シクロペンテノンを収率よく得た。この新事実は中間体オキシアリルカチオンへ水酸基性溶媒が付加、脱離する機構で説明される。実際反応中間体と考えられるアシロインのジシルエーテルを別途に合成し、同じ反応条件で処理すると、選択的に 2, 3-ジ置換-2-シクロペンテノンのみを与えた。著者の方法は簡便な操作と原料の入手容易な点に特徴があり、ジャスモンの合成にも有効であることが判明した。

論文審査の結果の要旨

橋かけ芳香環化合物はファンと総称され、その特異な構造に基づく物性、反応性が注目されている。著者はこうした芳香環の合成をとりあげ、架橋鎖をなるべく短かくすることを試みた。これには近年ブタジエンの環状オリゴマーとして容易に得られるようになった 8 員環、12 員環化合物が有効に利用されている。一方論文の後半でとりあげたシクロペンテノン化合物はジャスモンやプロスタグランディオンなどの基本骨格として重要視されている。著者はこれら脂環式化合物の化学の分野でも種々意義深い成果を得ている。業績の要点を次に列挙する。

(1) チオフェン、ピロールの 2, 4 位, ならびにピラゾールの 3, 5 位を炭素 6, 7 または 9 個のメチレン鎖で橋かけしたヘテロファンをはじめて合成した。また双環性シクロペンテノンを出発原料にして、モノ置換ベンゼンの両オルト位を炭素 6, 7, 10 個の鎖でつないだメタシクロファンの一般合成法の開発にも成功した。さらに 7-プロモトロピリデンの 1, 6 位, ならびにトロポンの 2, 7 位をヘキサメチレン鎖で橋かけした化合物をはじめて合成した。以上いずれの合成においても、環状化合物の特性をうまくいかして独創的な経路を考案し、成功している。たとえば [6]メタシクロファンは分子内に高度の歪を内蔵するため、従来の方法では合成不可能とされていたものである。

(2) 以上のようにして合成した新しい環状体の構造と反応性について詳細に検討した。特に架橋鎖の分子内運動をプロトン核磁気共鳴スペクトルの温度依存性により解析し、反転と擬回転のエネルギー障壁など重要な構造化学的知見を得た。また中心芳香環の歪をスペクトルの的に証明した。トロピリデン、トロポンの系ではメチレン鎖の架橋効果が決定的にはたらく、短かい架橋のため7員環が平面性を保ち得ないので芳香族性トロピリウムイオンは生成しないことを示した。

(3) 2, 3-ジ置換-2-シクロペンテノンを経ニルケトン類の酸閉環反応により好収率で得ることに成功した。反応中間体と考えられるアシロイン体を別途に合成することにより、例えばジャスモンのように二つの置換基が異なる場合にも位置選択的にシクロペンテノン体を得ることができた。本法は反応機構の上で興味深い新反応であるばかりか、香料、医薬原料として重要なシクロペンテノン類の合成上有利な新方法といえる。

要するに本論文に収められた諸研究はいずれも有機化学の反応、構造両面に寄与するところが多く、特に脂環式化合物化学の分野において合成化学的にも貴重な貢献をもたらしたものである。学術上、実際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。